

EPDM 硫化橡胶的热稳定性研究

陈绮梅 马晓兵

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对 EPDM 的过氧化物硫化、硫黄硫化和含硫化合物硫化以及两种不同硫化体系并用的硫化胶热稳定性进行比较,优选热稳定性较好的硫化体系用于产品的制造。采用过氧化二异丙苯(DCP)硫化的硫化胶虽具有极好的热稳定性,但其耐撕裂性能较差,且价格较高,因此可考虑采用 DCP 的并用硫化体系。当 DCP 用量为 5 份,硫黄用量不超过 1 份时,硫化胶具有较好的热稳定性。

关键词 EPDM,硫化体系,热稳定性

为了提高 EPDM 橡胶制品长期在较高温度下使用的寿命,我们进行了 EPDM 硫化橡胶的热稳定性研究。橡胶的交联类型对硫化橡胶的热稳定性有决定性影响,为此通过比较各种交联键的耐热性来研究 EPDM 的热稳定性。选择过氧化物硫化、硫黄硫化和含硫化合物硫化等 3 种不同硫化体系以及两种硫化体系并用进行热稳定性比较试验,现对研究情况进行介绍。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM(SOPRENE 505A);过氧化二异丙苯(DCP);硫黄;含硫化合物 DTDM;促进剂 TMTD,DM,CZ,EZ;硫化剂、促进剂均为工业级。

1.2 配方及胶料制备

配方:EPDM 505A 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;防老剂 2;炭黑 65;环烷油 20;硫化体系根据试验而变化。

采用 $\Phi 152\text{mm}$ 开炼机对胶料进行混炼,加料顺序:在开炼机辊筒上薄通、塑炼,包辊后加入炭黑和油,待分散均匀后再加入小料,然后加入硬脂酸,硫化剂在最后加入。

1.3 物理性能测试

混炼胶硫化性能测试采用 LH-Ⅱ 型硫化仪,测试条件:测试温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$;测试量程

$150\text{kg}\cdot\text{cm}$;摆动角度 3° ;摆动频率 $3\text{次}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

硫化橡胶物理性能测试采用强力试验机和热空气老化箱。

2 结果与讨论

2.1 3 种硫化体系硫化胶热稳定性对比

3 种硫化体系分别为 DCP,DTDM 与促进剂并用和硫黄硫化体系^[1]。配合剂用量及胶料物理机械性能如表 1 所示。

表 1 3 种硫化体系硫化胶热稳定性对比

项 目	配方号		
	1	2	3
硫化体系,份			
DCP	5	0	0
硫黄	0	1.5	0
DTDM	0	0	3.5
促进剂	0	3.0	2.5
硫化仪数据			
t_{10},min	3.6	2.6	4.4
t_{90},min	17.6	18.4	12.8
硫化时间($160\text{ }^{\circ}\text{C}$),min	20	20	15
拉伸强度,MPa	14.3	12.7	12.4
邵尔 A 型硬度,度	66	80	71
扯断伸长率, %	380	404	540
扯断永久变形, %	12	30	32
$150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{h}$ 老化后			
拉伸强度,MPa	15.8	13.4	13.6
邵尔 A 型硬度,度	80	89	88
硬度变化,度	+14	+9	+17
扯断伸长率, %	292	116	176
扯断伸长率保持率, %	76.8	28.7	32.6

从表 1 可以看出,3 种不同硫化体系硫化胶经热空气老化试验后,其物理机械性能均有较大变化。硬度都增加,拉伸强度增加 5%—10%,增幅不大。扯断伸长率均减少,变化幅度差异较大,1 号配方硫化胶变化最小,明显优于 2 和 3 号配方,而 3 号配方硫化胶扯断伸长率保持率比 2 号配方略好。其原因在于 3 种不同硫化体系硫化胶形成了不同交联键,采用 DCP 硫化后形成碳-碳键(键能 $351\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2],采用含硫化合物硫化主要形成单硫键(键能 $284\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)和双硫键(键能 $267\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),采用硫黄硫化则主要形成多硫键(键能小于 $267\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。过氧化物硫化形成的碳-碳键键能较高,因此其硫化胶的热稳定性最佳。

2.2 两种硫化体系并用的硫化胶热稳定性比较

分别采用 DCP 与硫黄并用,DCP 与含硫化合物 DTDM、促进剂体系并用,DCP 与低用量硫黄、高用量促进剂并用,硫黄与含硫化合物、促进剂并用。配合剂用量及胶料物理机械性能见表 2。

从表 2 可以看出,不同硫化体系并用的硫化胶热稳定性不相同。5 和 6 号配方硫化胶的耐热性最好,说明采用过氧化物与低硫黄高促进剂硫化体系并用及过氧化物与含硫化合物、促进剂体系并用的硫化胶的热稳定性比较好。单独对比 4 和 5 号配方胶料,虽然都是采用 DCP 与硫黄硫化体系并用,但 4 号配方中硫黄用量大,5 号配方中硫黄用量小,而促进剂用量大。5 号配方硫化胶的热稳定性较好,说明对于 DCP 与硫黄并用硫化体系,其硫化胶的热稳定性随着硫黄用量的增加而下降。7 号配方采用硫黄硫化体系与含硫化合物、促进剂体系并用,其硫化胶的热稳定性最差。

采用 DCP 硫化的硫化胶虽具有极好的热稳定性,但其耐撕裂性能较差。对于形状复杂的模型制品,采用 DCP 硫化时,不合格率

表 2 硫化体系并用的硫化胶热稳定性对比

项 目	配方号			
	4	5	6	7
硫化体系,份				
DCP	2	2.5	3	0
硫黄	2	0.5	0	0.5
DTDM	0	0	3.5	2.5
促进剂	0	3.5	2.5	3.5
硫化仪数据				
t_{10}, min	4.40	4.00	4.20	3.75
t_{90}, min	25.0	18.0	13.8	19.4
硫化时间(160℃),min	25	20	15	20
拉伸强度,MPa	9.9	9.6	12.7	12.4
邵尔 A 型硬度,度	68	65	73	64
扯断伸长率,%	480	444	372	780
扯断永久变形,%	12	16	16	30
150℃×72h 老化后				
拉伸强度,MPa	11.7	11.3	16.2	13.3
拉伸强度变化率,%	18.8	18.7	27.5	9.2
邵尔 A 型硬度,度	80	80	84	84
硬度变化,度	+12	+15	+11	+20
扯断伸长率,%	132	252	250	220
扯断伸长率保持率,%	27.5	56.8	67.2	28.2

高。DCP 硫化时产生难闻的气味,另外,其价格较高,因此可考虑采用 DCP 的并用硫化体系。

2.3 并用硫化体系变量试验

在上述试验的基础上,改变 DCP 和硫黄、促进剂并用量,同时对低硫黄高促进剂体系进行变量试验,进一步了解硫化胶热稳定性的变化。配合剂用量及胶料物理机械性能见表 3。

从试验结果可以看出,8 和 9 号配方为采用硫黄硫化体系的硫化胶,虽然其物理性能接近,但 9 号配方的硫化胶热稳定性稍好。说明减少硫黄用量,对硫化胶的热稳定性有利。10,11,12 和 13 号配方中硫化体系均为 DCP 与硫黄、促进剂并用,其中 10,11 号配方硫化胶的热稳定性较好,12 号配方次之,13 号配方最差。表明当 DCP 用量为 5 份,硫黄用量不超过 1 份时,硫化胶具有较好的热稳定性。若 DCP 用量为 2.5 份,硫黄用量为 0.5 份时,硫化胶热稳定性尚可,但当硫黄用量增至 2 份时,硫化胶热稳定性明显下降。

表 3 硫化体系并用变量对比试验

项 目	配 方 号					
	8	9	10	11	12	13
硫化体系,份						
DCP	0	0	5.0	5.0	2.5	2.0
硫黄	1.5	0.5	0.4	1.0	0.5	2.0
促进剂	3.0	3.0	0	2.0	3.0	2.0
硫化仪数据						
t_{90} ,min	2.6	4.0	2.8	3.6	4.0	4.3
t_{50} ,min	18.4	20.2	26.6	18.8	20.2	23.0
硫化时间(160℃),min	20	20	25	20	20	25
拉伸强度,MPa	12.7	12.0	12.1	12.4	10.4	12.0
邵尔 A 型硬度,度	80	70	65	71	65	74
扯断伸长率,%	404	448	472	398	444	320
扯断永久变形,%	30	24	24	14	16	12
150℃×72h 老化后						
拉伸强度,MPa	13.4	14.0	13.4	14.8	11.3	14.0
拉伸强度变化率,%	5.5	16.6	10.7	19.3	8.6	16.6
邵尔 A 型硬度,度	89	87	82	79	80	86
硬度变化,度	+9	+17	+18	+8	+15	+12
扯断伸长率,%	116	168	292	256	252	124
扯断伸长率保持率,%	28.7	37.5	61.9	64.3	57.8	38.8

时,其硫化胶的热稳定性比 DCP 与硫黄硫化体系并用要好。

3 结论

(1)用 DCP 硫化的 EPDM 具有最佳的热稳定性。

(2)DCP 与低硫黄高促进剂并用,其硫化胶的热稳定性比较好,随着 DCP 用量的减小或硫黄用量的增大,硫化胶的热稳定性下降。

(3)DCP 与含硫化合物硫化体系并用

参考文献

- 1 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版. 北京:化学工业出版社,1989:269
- 2 W. 霍夫曼. 王梦蛟等译. 橡胶硫化与硫化配合剂. 北京:石油工业出版社,1976:271

收稿日期 1996-02-12

Study on Thermal Stability of EPDM Vulcanizates

Chen Yimei and Ma Xiaobing

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A optimized thermal-stable curing system has been found to be used in production through the comparison among the thermal stabilities of EPDM vulcanizates cured with peroxide, sulfur, sulfur-containing compound and two different blend curing systems respectively. The vulcanizate cured with DCP features the excellent thermal stability, but lower tear strength and higher price. Therefor the blend curing systems of DCP are adopted. The EPDM vulcanizate will show better thermal stability when 5 phr of DCP and less than 1 phr of sulfur are used in the blend curing system.

Keywords EPDM, curing system, thermal stability